

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 62[1987]-7703

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Company, Custom
Division, P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Kenichi Fujii
2-24-5 Sakutamura Umesono
Niihari-gun, Ibaraki-ken

Toshiya Yazawa
2-24-5 Sakutamura Umesono
Niihari-gun, Ibaraki-ken

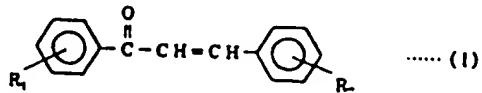
Eiichi Yamada
2-24-5 Sakutamura Umesono
Niihari-gun, Ibaraki-ken

Applicant:
Nippon Oils and Fats Co.,
Ltd.
1-10-1 Yuraku-cho,
Chiyoda-ku, Tokyo

[There are no amendments to this patent.]

Claims

1. Photopolymerization initiator composition, characterized in that it comprises an organic peroxide and a benzalacetophenone which can be represented by the general formula (I)



(where R₁ and R₂ are independently hydrogen atom, C₁₋₄ alkyl group, C₁₋₄ alkoxy group, phenyl group, phenoxy group, nitro group, amino group, or halogen atom).

2. Photopolymerization initiator composition according to Claim 1, characterized in that the benzalacetophenone is at least one selected from benzalacetophenone, dimethylaminobenzaldimethylacetophenone,

Code: 393-43340

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 62[1987]-7703

Int. Cl.⁴:

C 08 F 2/50
// C 08 F 2/48
4/28
G 03 C 1/00
1/68

Sequence Nos. for Office Use:

7102-4J
7102-4J
7167-4J
7267-2H
7267-2H

Application No.:

Sho 60[1985]-144824

Application Date:

July 3, 1985

Publication Date:

January 14, 1987

No. of Inventions:

1 (Total of 5 pages)

Examination Request:

Not requested

PHOTOPOLYMERIZATION IMITATORS

Inventors:

Yoshitaka Goto
2-24-5 Sakutamura Umesono
Niihari-gun, Ibaraki-ken

methoxybenzaldimethylaminoacetophenone,
benzaldimethylaminoacetophenone, dimethylaminobenzalacetophenone,
butoxybenzalmethylacetophenone, chlorobenzalacetophenone, and
benzalnitroacetophenone.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

The present invention pertains to photopolymerization initiator compositions for the polymerization of unsaturated compounds.

It is well known that a monomer, an oligomer, and a polymer containing unsaturated bond(s) can be polymerized in the presence of a photopolymerization initiator. The phenomenon is widely used for a photopolymer and a photoresist in manufacturing a printing plate, a printed board, an IC, etc.

Conventional technology

In the past, it was reported that various substances were used as photopolymerization initiators and actually they have been used. For example, benzoin compounds such as benzoin, benzoin methyl ether, etc.; carbonyl compounds such as benzil, benzophenone, acetophenone, Michler's ketone, etc.: azo compounds such as azobisisobutyronitrile, azodibenzoyl, etc.; sulfur compound such as dibenzothiazolyl sulfide, decylphenyl sulfide, tetraethylthiuram disulfide, etc.; halogen compound such as

carbon tetrabromide, tribromophenylsulfone, etc.; and others such as 1,2-benzanthraquinone.

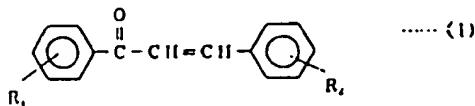
However, these compounds have not yet been satisfactory photopolymerization initiators and photopolymerization initiator compositions formed from them with various unsaturated compounds not necessarily possess good sensitivity as photopolymers, thus photopolymerization initiators with higher sensitivity and good storage stability have been demanded.

There are many organic peroxides which have peroxide linkages in their molecules. Examples of such organic peroxides are hydroperoxide, dialkyl peroxide, diacyl peroxide, peroxyketal, peroxyester, and peroxycarbonate. It is well known that these compounds produce active radicals when they are decomposed by heat. Therefore, organic peroxides are widely used as thermopolymerization initiator, thermopolymerization catalyst, thermopolymerization hardener, and thermopolymerization crosslinking agent. It was reported that organic peroxides can be decomposed also by the energy of light and similarly produce active free radical species. However, if these compounds are used as a photopolymerization initiators of unsaturated compounds, the photopolymerization initiating power is low, thus they are not necessarily can be put to practical use as a photopolymerization initiator. Therefore heretofore, almost no organic peroxides have been used as photopolymerization initiators for polymerization-type photopolymers..

Means of solving the problems

Because of such circumstances, the present inventors carried out research to solve the problems, as a result, it was found that a combination of an organic peroxide and a benzalacetophenone which has a specified structure possessed very good photopolymerization initiating power, and in photopolymerization of an unsaturated compound it increased its initial-stage polymerization rate and if they were used, a high-sensitivity photosensitive resin can be obtained.

Namely, the present invention provides photopolymerization initiator compositions by combination of organic peroxides and benzalacetophenones of the general formula (I)



(where R₁ and R₂ are independently hydrogen atom, C₁₋₄ alkyl group, C₁₋₄ alkoxy group, phenyl group, phenoxy group, nitro group, amino group, or halogen atom).

Examples of benzalacetophenons of the general formula (I) are benzalacetophenone, benzalmethylacetophenone, methylbenzalmethylacetophenone, methylbenzaethylacetophenone, methylbenzalmethoxyacetophenone, ethylbenzalbutoxyacetophenone, methoxybenzalmethoxyacetophenone, methoxybenzaethylacetophenone, ethylbenzalphenoxyacetophenone, butylbenzalmethoxyacetophenone, benzaldmethylaminoacetophenone, dimethylaminobenzaldimethylaminoacetophenone,

methoxybenzaldimethylaminoacetophenone,
aminobenzalaminoacetophenone,
dimethylaminobenzalmethoxyacetophenone,
benzaldiethylaminocetophenone, dimethylamibenzalacetophenone,
butoxybenzaldimethylaminoacetophenone,
chlorobenzalmethylacetophenone, methylbenzalnitroacetophenone,
benzalnitroacetophenone, and nitrobenzalacetophenone, and one or
a mixture of at least two of them can be used.

There is no restriction with regard to the structure of the organic peroxide used in the present invention so that one or a mixture of at least two compounds selected from the following compounds can be used, i.e., methyl ethyl ketone peroxide, cyclohexanone peroxide, 3,3,5-trimethylcyclohexanone peroxide, methylcyclohexanone peroxide, acetylacetone peroxide, 1,1-bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, 1,1-bis(tert-butylperoxy)cyclohexane, n-butyl 4,4-bis(tert-butylperoxyvalerate), 2,2-bis(tert-butylperoxybutane), tert-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, diisopropylbenzene hydroperoxide, p-methane hydroperoxide, 2,5-dimethylhexane 2,5-dihydroperoxide, 1,1,3,5-tetramethylbutyl hydroperoxide, di(tert-butyl) peroxide, tert-butylcumyl peroxide, dicumyl peroxide, α,α' -bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexyne-3, acetyl peroxide, isobutyryl peroxide, octanoyl peroxide, decanoyl peroxide, lauroyl peroxide, 3,5,5-trimethylhexanoyl peroxide, succinic acid peroxide, benzoyl peroxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, m-toluoyl peroxide, diisopropyl peroxydicarbonate, bis(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate, bis(n-propyl) peroxydicarbonate,

bis(2-ethoxyethyl) peroxydicarbonate, dimethoxyisopropyl peroxycarbonate, bis(3-methyl-3-methoxybutyl) peroxydicarbonate, tert-butyl peroxyacetate, tert-butylperoxyisobutyrate, tert-butyl peroxyvalate, tert-butyl peroxyneodecanoate, tert-butyl peroxyoctanoate, tert-butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoate, tert-butyl peroxylaurate, tert-butyl peroxybenzoate, di(tert-alkyl) diper oxyisophthalate, 2,5-dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane, tert-butyl maleic acid peroxide, tert-butyl peroxyisopropyl carbonate, 3,3',4,4'-tetrakis(tert-butylperoxycarbonyl)benzophenone, 3,3',4,4'-tetrakis(tert-amylperoxycarbonyl)benzophenone, 3,3',4,4'-tetrakis(tert-hexylperoxycarbonyl)benzophenone, 3,3',4,4'-tetrakis(tert-octylperoxycarbonyl)benzophenone, 3,3',4,4'-tetrakis(cumylperoxycarbonyl)benzophenone, and 3,3',4,4'-tetrakis(p-isopropylcumylperoxycarbonyl)benzophenone.

The photopolymerization initiator compositions of the present invention contains the above-mentioned (A) benzalacetophenone having a specified structure and (B) an organic peroxide as active components and the weight ratio of the two components is (A):(B) = 1-99:99-1, preferably 3-95:97-5. If outside the specified range, excellent photopolymerization initiating power cannot be obtained.

The photopolymerization initiator compositions of the present invention can photopolymerize almost all the unsaturated compounds. The unsaturated compounds are monomers, oligomers, and polymers having ethylenically unsaturated bonds such as acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid and its anhydride, phthalic acid and its anhydride, fumaric acid, methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, butyl

(meth)acrylate, glycidyl (meth)acrylate, hydroxyethyl (meth)acrylate, dimethyl maleate, diethyl maleate, dimethyl fumarate, pentaerythritol tri(meth)acrylate, trimethylolpropane tri(meth)acrylate, ethylene glycol di(meth)acrylate, propylene glycol di(meth)acrylate, styrene, acrylamide, acrylonitrile, N-vinylpyrrolidone, vinyl acetate, unsaturated polyester, unsaturated polyether, unsaturated polyurethane, and epoxy (meth)acrylate.

A photopolymerization initiator composition of the present invention is added to one or a mixture of at least two of these unsaturated compounds and if necessary a suitable diluting solvent is added to prepare a photopolymerization initiator composition.

The amount of the photopolymerization initiator composition to be added is 0.1-30 parts by weight, preferably 0.5-20 parts by weight based on 100 parts by weight of the unsaturated compound.

The suitable diluting solvent is any solvent which can dissolve the unsaturated compounds and the photopolymerization initiator compositions of the present invention. Examples of the suitable diluting solvent are water, methanol, ethanol, propanol, butanol, acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, toluene, xylene, ethyl acetate, butyl acetate, Cellosolve, tetrahydrofuran, dioxane, dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, trichloroethylene, dimethylformamide, and dimethyl sulfoxide.

The polymerization can be carried out when starting materials are irradiated with active rays such as ultraviolet or visible light in the presence of the photopolymerization initiator compositions obtained. For the light source, an

ultrahigh-pressure, high-pressure, middle-pressure, and low-pressure mercury lamp, chemical lamp, carbon arc, xenon lamp, metal hydride lamp, fluorescent lamp, tungsten lamp, sunlight, and various laser lamps can be used.

Effect of the invention

The photopolymerization initiator compositions of the present invention use a combination of benzalacetophenones and organic peroxides so that their sensitivity is much higher than that of conventional photopolymerization initiators and they can be photosensitized even using a weak light source, therefore, operability and profitability are excellent.

The photopolymerization initiator compositions not only can be applied to regular photopolymerization but also can be applied to photocurable coating materials, printing ink, adhesives, printing plate, and photoresist and its effect is very good so that highest sensitivity can be obtained.

Application examples

In the following, application examples and comparative examples will be used to better understand the present invention. The "part(s)" in the examples are "part(s) by weight."

Application Examples 1-16

The amount (parts by weight, shown in Table I) of the photopolymerization initiator compositions of the present

invention shown in Table I was added to 100 parts of methyl methacrylate-methacrylic acid copolymer (molecular weight: 70,000, acid value: 120) and 120 parts of pentaerythritol triacrylate (A-TMM-3L, Shin-Nakamura Chemicals Co., Ltd.), then the resulting mixture was dissolved uniformly in 1000 parts of methyl Cellosolve to prepare a photosensitive solution.

The photosensitive solution was coated on an anodized aluminum plate using a spinner in such a way that the thickness of the coating film after drying was 1 μm , then it was coated with 10 wt% of aqueous poly(vinyl alcohol) solution (PVA-105, Kuraray Co., Ltd.) using the same method in such a way that the thickness of the coating film after drying was 2 μm to prepare a sample for testing photosensitivity.

The photosensitivity was tested using a 2 kw ultrahigh-pressure mercury lamp. A gray scale (Kodak Step daburent [transliteration] No. 2) was closely adhered and it was exposed for one second at a distance of 65 cm, then it was developed in an aqueous 3% sodium metasilicate solution containing 20 wt% of isopropanol, then the number of steps of the residual hardened film was counted to measure the sensitivity. The results are shown in Table I. If the number of steps is two, the sensitivity is 2-fold, thus the larger the number, the higher the sensitivity.

Comparative Examples 1-8

For each individual case of commercially available photopolymerization initiator, benzalacetophenone, and organic peroxide, the photopolymerization initiator shown in Table II was

used to prepare samples for testing photosensitivity using the method of the application examples. The results are shown in Table II.

As is clear from Tables I and II, the step numbers of the products of the present invention are much larger than those of comparative examples; therefore, the sensitivity is much higher.

Table I

実験例 ①	② 光起合開始組成物 ③ ベンザルアセトフェノン類	有機過酸化物 ④	ステップ 段数 ⑤	
			⑥	⑦
1	ベンザルアセトフェノン ⑧	2 分	BTTB ⑨ 52 分	12 段 ⑩
2	" "	"	PBIF 2 "	12 "
3	ジメチルアミノベンザルジメチルアミノアセトフェノン ⑪	3 分	BTTB 3 "	17 "
4	" "	"	PBIF 2 "	13 "
5	メトキシベンザルジメチルアミノアセトフェノン ⑫	3 分	BTTB 2 "	15 "
6	" "	"	PBZ 3 "	13 "
7	ベンザルジメチルアミノアセトフェノン ⑬	2 分	BTTB 2 "	15 "
8	" "	"	BPO 1.5 "	12 "
9	ジメチルアミノベンザルアセトフェノン ⑭	3 分	PBIF 3 "	12 "
10	" "	"	POZ 2 "	12 "
11	メトキシベンザルジメチルアセトフェノン ⑮	"	BTTB 2 "	13 "
12	" "	"	POZ 3 "	12 "
13	クロルベンザルアセトフェノン ⑯	2 分	PBIF 2 "	10 "
14	" "	"	BPO 3 "	11 "
15	ベンザルニトロアセトフェノン ⑰	3 分	BTTB 3 "	12 "
16	" "	"	PBZ 3 "	12 "

BTTB: 3,3',4,4'-tetrakis(tert-butylperoxy carbonyl)benzophenone

PBIF: Di(tert-butyl)diperoxyisophthalate

PBZ: (tert-Butyl)peroxybenzoate

BPO: Benzoyl peroxide

POZ: 2,5-Dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane

Key: 1 Application Example

2 Photopolymerization initiator compositions

3 Benzalacetophenones
 4 Benzalacetophenone
 5 Dimethylaminobenzaldimethylaminoacetophenone
 6 Methoxybenzaldimethylaminoacetophenone
 7 Benzaldimethylaminoacetophenone
 8 Dimethylaminobenzalacetophenone
 9 Butoxybenzalmethylacetophenone
 10 Chlorobenzalacetophenone
 11 Benzalnitroacetophenone
 12 Organic peroxide
 13 Step number
 14 Step
 15 Parts (parts by weight)

Table II

(1) 比 例 例 例	(2) 元 素 合 成 物	(3) ステップ枚数
1	BIBE	4 ④ 1 歩(19)
2	DETX 2,4-DMBI	2 ④ 5 "
3	イルカキュア 651(5)	1 ④ 2 "
4	ロキュア 1173	" 1 "
5	BPO	" 0 "
6	PBIP	" 0 "
7	ベンアルアセトフェニン(7)"	1 "
8	ジメチルアミノベンジルジメチルアミノアセトフェノン	1 "

BIBE: Benzoin isobutyl ether

DETX: 2,4-Diethylthioxanthone

DMBI: Isoamyl p-(dimethylamino)benzoate

Irgacure 651: Dimethoxyphenylacetophenone (Ciba-Geigy Corp.),

Darocur 1173: 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone (Merch & Co., Inc.)

Key: 1 Comparative Example
 2 Photopolymerization initiator
 3 Step number

4 Parts (parts by weight)
5 Irgacure 651
6 Darocur 1173
7 Benzalacetophenone
8 Demethylaminobenzaldimethylaminoacetophenone
9 Step

⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-7703

⑤Int.Cl.¹

C 08 F 2/50
 // C 08 F 2/48
 4/28
 G 03 C 1/00
 1/68

識別記号

厅内整理番号

④公開 昭和62年(1987)1月14日

7102-4J
 7102-4J
 7167-4J
 7267-2H
 7267-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

②発明の名称 光重合開始剤組成物

②特 領 昭60-144824

②出 領 昭60(1985)7月3日

③発明者 後藤 駿一 茨城県新治郡桜村梅園2-24-5
 ③発明者 藤井 健一 茨城県新治郡桜村梅園2-24-5
 ③発明者 矢澤 俊也 茨城県新治郡桜村梅園2-15-5
 ③発明者 山田 栄一 茨城県新治郡桜村梅園2-15-5
 ④出願人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

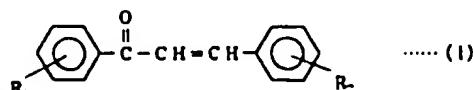
明細書

1. 発明の名称

光重合開始剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I)



式中 R_1 と R_2 は各々独立に、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ニトロ基、アミノ基またはハロゲン原子を表わす。

で表わされるベンザルアセトフェノン類と有機過酸化物とを組み合わせてなる光重合開始剤組成物。

(2) ベンザルアセトフェノン類が、ベンザルアセトフェノン、ジメチルアミノベンザルジメチルアセトフェノン、ノトキシベンザルジメチルアミノアセトフェノン、ベンザルジメチルアミノ

アセトフェノン、ジメチルアミノベンザルアセトフェノン、ブトキシベンザルメチルアセトフェノン、クロルベンザルアセトフェノンおよびベンザルニトロアセトフェノンから選ばれる1種以上のものである特許請求の範囲第1項記載の光重合開始剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

(実業上の利用分野)

本発明は、不飽和化合物重合用の光重合開始剤組成物に関するものである。

不飽和結合を分子中に含むモノマー、オリゴマー、及びポリマーは光重合開始剤の存在下で光重合することは良く知られている。またこの現象は、印刷版やプリント基板、IC等を作製する際に用いられるフォトポリマーやフォトレジストとして広く利用されている。

(従来の技術)

これらに使用する光重合開始剤としては、従来から種々の物質が報告され、実際に使用されている。例えば、ベンゾイン系化合物としてベンゾイ

ジ、ベンゾインメチルエーテル等、カルボニル化合物としてベンジル、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ミヘラーズケトン等、アゾ化合物としてアゾビスイソブチロニトリル、アゾジベンゾイル等、また酰異化合物としてジベンゾチアソリルスルフィド、デシルフェニルスルフィド、テトラエチルナクランジスルフィド等、ハロゲン化合物として四氯化炭素、トリクロムフェニルスルホン等、その他に1,2-ベンズエントラキノンなどがある。

しかしながら、これらの光重合開始剤は未だ充分満足できるものではなく、種々の不飽和化合物との光重合組成物はフォトポリマーとして必ずしも良好な感度を有しているとはいえない。さらに高感度でしかも貯蔵安定性の良好な光重合開始剤が強く要望されている。

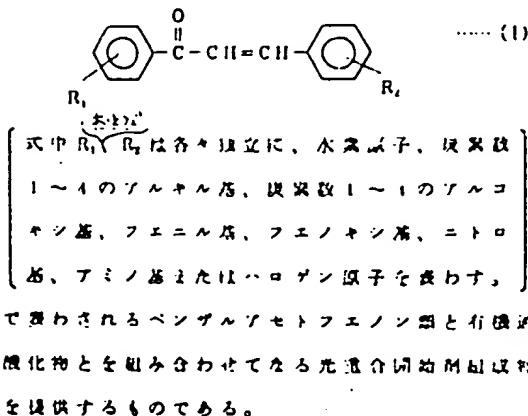
また、過酸化結合を分子中に有する有機過酸化物はヒドロペルオキシド類、ジアルキルペルオキシド類、ジアルキルペルオキシド類、ペルオキシケタール類、ペルオキシエステル類、ペルオキシカーボネート類、等々多くの種類、化合物があり、

これらは熱により分解して活性なラジカル種を生成することは周知である。このことより有機過酸化物は不飽和化合物の熱重合開始剤、熱重合触媒、熱重合硬化剤、熱重合促進剤などとして広く用いられている。さらに有機過酸化物は光エネルギーによつても分解し同様に活性なラジカル種を生成することが報告されている。ところがこれらは不飽和化合物の光重合開始剤として用いるには光重合開始能が低く効率実用に適するものではない。したがつて重合型のフォトポリマーの光重合開始剤として有機過酸化物を使用した例は従来からほとんどみられない。

(問題を解決するための手段)

このような背景から本発明者らは観察研究した結果、特定構造を有するベンゼルアセトフェノン類と有機過酸化物とを組合せたものが、極めて良好な光重合開始能を有しており、不飽和化合物の光重合において初期重合速度を増大させ、これを用いることにより高感度な感光性樹脂を得られることを見出して本発明に到達した。

すなわち本発明は一般式(I)



本発明に用いる一般式(I)で表わされるベンゼルアセトフェノン類の例としては、ベンゼルアセトフェノン、ベンゼルメトキシアセトフェノン、メチルベンゼルアセトフェノン、メチルベンゼルエチルアセトフェノン、メチルベンゼルメトキシアセトフェノン、エチルベンゼルメトキシアセトフェノン、メトキシベンゼルメトキシアセトフェノン、メトキシベンゼルエチルアセトフェノン、エチルベンゼルメトキシアセトフェノン、ブロモベンゼルメトキシアセトフェノン、メチルベンゼルメトキシアセトフェノン、メチルベンゼルエチルアセトフェノン等があり、これらを1種または2種以上混合して使用できる。

また本発明で使用される有機過酸化物は特にその構造既定はしないが、例えばメチルエチルカントンペルオキシド、シクロヘキサンペルオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサンペルオキシド、メチルシクロヘキサンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、1,1-ビス(1-ブチルペルオキシ) - 3,3,5-トリメチルシク

ロヘキサン、1,1-ビス(ヒープチルペルオキシ)シクロヘキサン、ヒープチル-4,4-ビス(ヒープチルペルオキシ)パレラート、2,2-ビス(ヒープチルペルオキシ)ブタン、ヒープチルハイドロペルオキシド、クメンハイドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロペルオキシド、バラーメンタンハイドロペルオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロペルオキシド、1,1,3,5-テトラメチルブチルハイドロペルオキシド、ジヒープチルペルオキシド、ヒープチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、0,0'-ビス(ヒープチルペルオキシソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ヒープチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ヒープチルペルオキシ)ヘキサン-3、アセチルペルオキシド、イソブチリルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ラクロイルペルオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、過酸化ホウ酸、過酸化ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイルペ

ルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3'-4,4-テトラ(ヒヘキシルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(ヒオクナルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(クミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(p-イソブロピルクミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン等があり、これらを1種または2種以上混合して使用できる。

本発明の光直合開始剤組成物は、前記の(4)特定構造のベンザルアセトフェノンと上記例では過酸化物とを有効成分として含有するものであり、両者の配合割合は質量比で(4):(4)が1~99:1リリ~1であり、さらに好ましくは3~95:97~1である。この範囲外の組成では優れた光直合開始性が得られない。

本発明の光直合開始剤組成物はほとんどすべての不飽和化合物を光直合することができる。すなわち不飽和化合物としては直合性のエチレン系不飽和結合を有するモノマー、シリゴン^{1/2}ポリマー

一であり、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸及びその無水物、フタル酸及びその無水物、フマル酸等の不飽和酸や(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、ベンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エナレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の不飽和酸エステル化合物、及びステレン、アクリルアミド、アクリロニトリル、N-ビニルビロリドン、酢酸ビニル等の单體、さらに不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリウレタンやエポキシ(メタ)アクリレート化合物等がある。

これらの不飽和化合物の中でもしくは二以上の混合物に本発明の光直合開始剤組成物を添加し必要に応じて適当な着色顔料を加えて光直合出

成物とする。

光重合開始剤組成物の添加量は不活性化合物100重量部に対して0.1～3.0重量部、併せしくは0.5～2.0重量部である。

また通常市販溶剤とは本発明の光重合開始剤組成物及び不活性化合物を溶解するものならすべて使用できる。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブ、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロルエチレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、等である。

このようにして得られた光重合組成物は紫外線または可視光線のときに活性光線を照射することにより重合反応が達せられる。光源としては高圧、高圧、中圧^(50W)、低圧の各々の水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライドランプ、螢光灯、タンクステン灯、太陽

等物語、A-TMM-3L) 120部に表-1に示す本発明の光重合開始剤組成物を表-1に示す割合では加し、さらにこれらを1000部のメチルセロソルブに均一に分散して供試料とした。

これらの活性液を隔離膜化處理したアルミニウム電極直隣が1μmとなるようにスピンドルを用いて直布し、さらにポリビニルアルコール(即クラレガ、PVA-105)の10質量%水溶液を用いて上記活性液の上に隔離を万能によって、隔離性試験用試料として2μmの乾燥直隣を形成した。

隔離性試験は2種の超高圧水銀灯を用い、グレイスケール(コダックステップダグレントスコ)を処理して65回の距離から1秒間隔とした後、20質量%のイソプロパノールを含む3%のメタケイ酸ナトリウム水溶液で処理して残存している隔離膜のステップ段数を読みとることで隔離度を測定した。結果を表-1に示す。なみステップ段数は、2段差があると隔離度が2倍になることを示し、段数が大きいほど隔離度である。

比較例1～8

~~光~~各種レーザーランプ等が使用できる。

〔発明の効果〕

本発明の光重合開始剤組成物は、ベンザルアセトエノン類と有機過酸化物とを組み合わせて用いているため、従来の光重合開始剤よりもむしろ高感度であり、弱い光源でも十分には光するため作業性や経済性の点でも優れている。

本発明の光重合開始剤組成物は通常の光重合反応に使用できる他、光硬化型の歯科、印刷インキ、接着剤や、印刷版作製、さらにフォトレジスト等多方面に適用することが可能であり、またその効果も非常に良好で、最高感度のものを得ることができる。

〔実施例〕

以下実施例を上記比較例により本発明をさらに詳しく説明する。なお例中の単位は質量部である。

実施例1～8

メタクリル酸メチルとメタクリル酸の共重合体(分子量70000、純度120)100部、ベンゼンエリスリトールトリアクリレート(新中村化

市販の光重合開始剤、及びベンザルアセトエノン、有機過酸化物の各々単独の場合など表-2に示す光重合開始剤を用いて実施例と同様な方法に上記隔離性試験を行なつた。結果を表-2に示す。

表-1および表-2の結果から明らかのように、本発明のものはいずれも比較例のものよりステップ段数に大きな差があり、著しく高感度であることが認められる。

表 - 1

実験 番号	光重合開始剤成物		ステップ 段数
	ベンザルアセトフェノン類	有機過酸化物	
1	ベンザルアセトフェノン	2部	BTTB 2部 12段
2	" "	"	PBIF 2部 12段
3	ジメチルアミノベンザルジメチルアミノアセトフェノン	"	BTTB 3部 17段
4	" "	"	PBIF 2部 13段
5	メトキシベンザルジメチルアミノアセトフェノン	3部	BTTB 2部 15段
6	" "	"	PBZ 3部 13段
7	ベンザルジメチルアミノアセトフェノン	2部	BTTB 2部 15段
8	" "	"	BPO 1.5部 12段
9	ジメチルアミノベンザルアセトフェノン	3部	PBIF 3部 12段
10	" "	"	POZ 2部 12段
11	ブロキシベンザルメチルアセトフェノン	"	BTTB 2部 13段
12	" "	"	POZ 3部 12段
13	クロルベンザルアセトフェノン	2部	PBIF 2部 10段
14	" "	"	BPO 3部 11段
15	ベンザルニトロアセトフェノン	3部	BTTB 3部 12段
16	" "	"	PBZ 3部 12段

BTTB : 3, 3', 4, 4', -テトラ-(2-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン

PBIF : ジー-ブチルジペルオキシイソフタレート

PBZ : 2-ブチルペルオキシベンゾエート

BPO : 過酸化ベンゾイル

POZ : 2,5-ジメチル-2,5ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン

表 - 2

比 較 剤	光重合開始剤		ステップ段数
	品名	投与量	
1	BIBE	4部	1段
2	DETX250MBI	2部	5段
3	イルガキュア651	4部	2段
4	ダロキュア1173	"	1段
5	BPO	"	0段
6	PBIF	"	0段
7	ベンザルアセトフェノン	"	1段
8	ジメチルアミノベンザルジメチルアミノアセトフェノン	"	1段

BIBE : ベンゾインイソブチルエーテル

DETX : 2,4-ジエチルテオキサントン

DMBI : ピー-(ジメチルアミノ)-イソアミルベンゾエート

イルガキュア651 : ジメチルアセトフェノン
(ナハカイギー社製)ダロキュア1173 : 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル
-ブロバン-1-オム (メルク社製)